

This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

#### Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + Make non-commercial use of the files We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + Refrain from automated querying Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + Maintain attribution The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + Keep it legal Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

#### About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at http://books.google.com/



#### A propos de ce livre

Ceci est une copie numérique d'un ouvrage conservé depuis des générations dans les rayonnages d'une bibliothèque avant d'être numérisé avec précaution par Google dans le cadre d'un projet visant à permettre aux internautes de découvrir l'ensemble du patrimoine littéraire mondial en ligne.

Ce livre étant relativement ancien, il n'est plus protégé par la loi sur les droits d'auteur et appartient à présent au domaine public. L'expression "appartenir au domaine public" signifie que le livre en question n'a jamais été soumis aux droits d'auteur ou que ses droits légaux sont arrivés à expiration. Les conditions requises pour qu'un livre tombe dans le domaine public peuvent varier d'un pays à l'autre. Les livres libres de droit sont autant de liens avec le passé. Ils sont les témoins de la richesse de notre histoire, de notre patrimoine culturel et de la connaissance humaine et sont trop souvent difficilement accessibles au public.

Les notes de bas de page et autres annotations en marge du texte présentes dans le volume original sont reprises dans ce fichier, comme un souvenir du long chemin parcouru par l'ouvrage depuis la maison d'édition en passant par la bibliothèque pour finalement se retrouver entre vos mains.

#### Consignes d'utilisation

Google est fier de travailler en partenariat avec des bibliothèques à la numérisation des ouvrages appartenant au domaine public et de les rendre ainsi accessibles à tous. Ces livres sont en effet la propriété de tous et de toutes et nous sommes tout simplement les gardiens de ce patrimoine. Il s'agit toutefois d'un projet coûteux. Par conséquent et en vue de poursuivre la diffusion de ces ressources inépuisables, nous avons pris les dispositions nécessaires afin de prévenir les éventuels abus auxquels pourraient se livrer des sites marchands tiers, notamment en instaurant des contraintes techniques relatives aux requêtes automatisées.

Nous vous demandons également de:

- + Ne pas utiliser les fichiers à des fins commerciales Nous avons conçu le programme Google Recherche de Livres à l'usage des particuliers. Nous vous demandons donc d'utiliser uniquement ces fichiers à des fins personnelles. Ils ne sauraient en effet être employés dans un quelconque but commercial.
- + Ne pas procéder à des requêtes automatisées N'envoyez aucune requête automatisée quelle qu'elle soit au système Google. Si vous effectuez des recherches concernant les logiciels de traduction, la reconnaissance optique de caractères ou tout autre domaine nécessitant de disposer d'importantes quantités de texte, n'hésitez pas à nous contacter. Nous encourageons pour la réalisation de ce type de travaux l'utilisation des ouvrages et documents appartenant au domaine public et serions heureux de vous être utile.
- Ne pas supprimer l'attribution Le filigrane Google contenu dans chaque fichier est indispensable pour informer les internautes de notre projet et leur permettre d'accéder à davantage de documents par l'intermédiaire du Programme Google Recherche de Livres. Ne le supprimez en aucun cas.
- + Rester dans la légalité Quelle que soit l'utilisation que vous comptez faire des fichiers, n'oubliez pas qu'il est de votre responsabilité de veiller à respecter la loi. Si un ouvrage appartient au domaine public américain, n'en déduisez pas pour autant qu'il en va de même dans les autres pays. La durée légale des droits d'auteur d'un livre varie d'un pays à l'autre. Nous ne sommes donc pas en mesure de répertorier les ouvrages dont l'utilisation est autorisée et ceux dont elle ne l'est pas. Ne croyez pas que le simple fait d'afficher un livre sur Google Recherche de Livres signifie que celui-ci peut être utilisé de quelque façon que ce soit dans le monde entier. La condamnation à laquelle vous vous exposeriez en cas de violation des droits d'auteur peut être sévère.

#### À propos du service Google Recherche de Livres

En favorisant la recherche et l'accès à un nombre croissant de livres disponibles dans de nombreuses langues, dont le français, Google souhaite contribuer à promouvoir la diversité culturelle grâce à Google Recherche de Livres. En effet, le Programme Google Recherche de Livres permet aux internautes de découvrir le patrimoine littéraire mondial, tout en aidant les auteurs et les éditeurs à élargir leur public. Vous pouvez effectuer des recherches en ligne dans le texte intégral de cet ouvrage à l'adresse <a href="http://books.google.com">http://books.google.com</a>

<i>:</i>			
•		• •	
		•	
•			

. .

	•		
•			
			,

		1
		•
-		

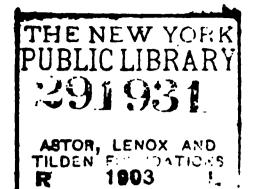
# ANNALES

DE .

## CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

SEPTIÈME SÉRIE. 1902.

	•				
	•				
·					
				,	
· •					
		•			



THE NEW YORK PUBLIC LIBRARY

AUTOR, LENDK

### MÉTHODES D'ANALYSE.

Les données numériques qui suivent ont été rapportées à 1 litre d'urine. Les analyses ont été exécutées sur des quantités d'urine voisines de 50<sup>cm</sup> à 100<sup>cm</sup>, pour les dosages de gaz. Les volumes gazeux sont rapportés à la pression de 0<sup>m</sup>, 76 et à la température de 20°.

L'orée est calculée comme à l'ordinaire, d'après le volume d'azote dégagé par la réaction de l'hypobromite de soude.

Le titre acide a été déterminé par le virage de la phtaléine. Le poids indiqué est celui de l'acide sulfurique, SO<sup>4</sup>H<sup>2</sup>, qui neutraliserait chimiquement, c'est-à-dire suivant les rapports équivalents, la même quantité de potasse que les acides de l'urée.

La nature de ces acides donnera lieu à une discussion spéciale, que je crois devoir réserver pour un Mémoire séparé. Quant à l'extraction et à l'analyse des gaz, elles vont être l'objet de développements particuliers, applicables à l'étude des autres liquides organiques.

Méthode. — La méthode que j'ai employée pour l'extraction des gaz de l'urine est la même que j'ai mise en œuvre précédemment dans mes recherches relatives à l'action de l'oxygène sur le vin (¹) et sur l'essence de térébenthine (²). Elle consiste, en principe, à opérer à froid sur le mercure. Je déplace les gaz dissous dans le liquide, en l'agitant avec un autre gaz (acide carbonique ou azote, suivant les cas); puis en analysant rigoureusement le mélange obtenu. On extrait ainsi, d'une part, l'oxygène et l'azote dissous, au moyen du gaz acide carbonique;

D'autre part, le gaz carbonique simplement dissous, au moyen de l'azote. L'azote sert aussi à extraire l'acide

<sup>(1)</sup> Chimie végétale et agricole, t. 1V, p. 386.

<sup>(2)</sup> Ibid., t. III, p. 492 ct suiv.

existerait, dans le suc gastrique étudié, des acides à réaction plus faible que l'acide lactique.

III. Suc gastrique de chèvre, recueilli au moyen d'une fistule, dans le second estomac.

Mélangé de salive et d'aliments. — Filtré avant titrage; 1° Recueilli deux heures avant le repas du matin, c'està-dire après la nuit;

2º Recueilli deux heures après le repas.

	Équivalence de HCl dans un litre.			
Indicateurs.		1.		2.
Méthylorange	o, 36, virage progressif		1,28, virage prog <b>ress</b> incertain.	
Diméthylamidoazo-				
benzol	0,36	ď°	1,28	d"
Alizarinesulfonate	aucune va	riation de tein	te nette.	
Tournesol	0,98		1,64	
Phtaléine	2,48 net		2,59	

Il s'agit ici d'un herbivore.

L'acidité après repas ne dissère pas beaucoup de celle du chien précédent; seul le tournesol donnerait des chiffres notablement plus saibles et ne dissérant pas beaucoup de ceux du méthylorange : ce qui semblerait indiquer peu d'acide lactique. La phtaléine après repas donne une valeur double du méthylorange, comme pour le chien, à la saçon d'un phosphate acide; cependant alors le tournesol devrait sournir un chissre moyen, ce qui n'a pas été observé.

Avant le repas, il est remarquable de trouver si peu d'acide chlorhydrique. En outre, la différence entre la phtaléine et le tournesol est considérable, comme s'il s'agissait d'un acide très saible, de l'ordre de l'acide carbonique.

B. - SALIVE.

Salive parotidienne du cheval (sournie par M. Charrin, janvier 1901). — Ces expériences ont eu pour objet de préciser, autant que possible, l'influence exercée par

La saible solubilité de cet acide ne permet guère de mesures précises. Aussi les chissres qui suivent sont-ils indiqués seulement à titre de renseignements.

J'ai opéré sur une solution rensermant un poids total de 0g, 0093 de cet acide, à la température de 40°, l'élévation de température augmentant un peu la solubilité normale.

Tournesol, réaction acide, neutralisation apparente avec environ 2<sup>mol</sup> d'acide pour 1<sup>mol</sup> NaOH.

Phtaléine, réaction acide, neutralisation apparente avec environ 1<sup>mol</sup>, 5 d'acide pour NaOH. Mais ce chissire varie avec la température, la concentration et les autres sels présents; il serait abaissé dans certains cas jusqu'à 5<sup>mol</sup> d'acide pour 1<sup>mol</sup> NaOH.

Méthylorange, réaction alcaline. Virage progressif incertain.

Bleu C, B, réaction acide. Virage incertain.

Voici maintenant quelques essais relatifs au partage des bases entre l'acide phosphorique et les acides hippurique et oxyacétamique (glycocolle), acides susceptibles de se rencontrer avec les phosphates dans différents liquides de l'économie animale, tels que l'urine.

## 8. Acide hippurique et phosphates:

1° 1<sup>mol</sup> ac. hippurique + 1<sup>mol</sup> PO<sup>4</sup> Na H<sup>2</sup>. | 1<sup>mol</sup> ac. hippurique + 2 PO<sup>4</sup> Na Méthylorange. — Titre acide: 1<sup>éq</sup> envir. | 1<sup>éq</sup> environ: un peu incertain. Phtaléine. — Titre acide: 2<sup>éq</sup>. | 3<sup>éq</sup>.

On voit que l'acide hippurique est titré à peu près comme seul par le méthylorange, vis-à-vis duquel le phosphate monosodique est neutre.

Vis-à-vis de la phtaléine, l'acidité de ce sel s'ajoute à celle de l'acide hippurique.

2° 1 mol acide hippurique + 1 mol PO4 Na2 H.

Méthylorange, réaction plutôt alcaline; titrage par HCl incertain.

Phtaleine, titre acide: 1éq,01.

2

Ba

face externe le dessin d'une tête de bouquetin. La face interne creusée indique la destination de cette lampe. Ladite face était recouverte d'une matière noire, que M. Rivière a détachée autant que possible et qu'il m's remise, en me priant d'en saire l'examen chimique. Jai reconnu que cette matière, semblable aux derniers résid d'une lampe à huile, est constituée par une substan ee charbonneuse, combustible, à l'exception d'un peu e cendre calcaire non ferrugineuse (carbonate de chauprovenant de la roche).

Ce qui caractérise surtout cette substance charbonneus c'est qu'elle contient des composés fixes, analogues aus principes immédiats des tissus animaux et émettant par distillation sèche des vapeurs ammoniacales (carbonatées), avec une odeur spécifique spéciale. En somme, ces résidu charbonneux sont semblables à ceux que laisserait l. combustion d'une matière grasse d'origine animale, ma séparée de ses enveloppes membraneuses, telle que le suiou le lard. Ce serait donc une matière de ce genre que aurait été utilisée pour l'éclairage de la grotte.

## NOUVELLE SÉRIE D'EXPÉRIENCES RELATIVES A L'ACTION DE L'EAU OXYGÉNÉE SUR L'OXYDE D'ARGENT (1);

PAR M. BERTHELOT.

L'étude de cette réaction ayant donné lieu à diverses discussions, j'ai entrepris une nouvelle série d'expériences, qui me semblent de nature à dissiper tout doute

<sup>(1)</sup> Voir Annales de Chimie et de Physique, 5° série, t. XXI, p. 164; 1880. — 7° série, t. XI, p. 217; 1897; t. XXIII, p. 52; 1901. — En général, c'est aux Mémoires publiés dans les Annales qu'il convient de s'en référer, et non aux publications sommaires et non définitives des Comptes rendus, dans l'étude des travaux publiés en France : usage trop souvent négligé lors des citations de ces travaux.

III. On ajoute aussitôt dans le même calorimètre 385<sup>cm</sup> d'eau oxygénée; dose capable, d'après un titrage antérieu set immédiat, de fournir 1<sup>g</sup>, 20 d'oxygène disponible, c'est à-dire 1<sup>st</sup> d'oxygène pour 1<sup>mol</sup> Ag<sup>2</sup>O.

Il se sorme un précipité noir soncé, impossible à confondre avec l'oxyde d'argent ordinaire, et le dégagemen de l'oxygène commence presque aussitôt. On agite la liqueur avec le thermomètre. Voici les élévations successives de température, mesurées dans deux expériences Aet B:

	Α.	
Après une demi-minute	-⊹-0,42	Ļ
Une minute plus tard	+0,48	
Troisième minute	+0.84	→·1°,94
Quatrième minute	-o,18	, ,
Cinquième minute	-0,02	1
Sixième et septième minutes	0,00	
Huitième minute	0,01	
Neuvième minute	o,oı	
Dixième minute	10,0-	
	В.	
Une demi-minute	B. o -1-0,425	1
Une demi-minutc	0	<b>)</b>
	-1-0,425	) 
Une minute plus tard	-1-0,425 -1-0,44	} 1°,995
Une minute plus tard  Deuxième minute	-1-0,425 -1-0,44 -1-0,54	} <b>+1°,99</b> 5
Une minute plus tard  Deuxième minute  Troisième minute	-1-0, 425 -1-0, 44 -1-0, 54 -1-0, 32	}
Une minute plus tard  Deuxième minute  Troisième minute  Quatrième minute	-1-0, 425 -1-0, 44 -1-0, 54 -+0, 32 -+0, 22	} <b>←1°,99</b> 5
Une minute plus tard  Deuxième minute  Troisième minute  Quatrième minute  Cinquième minute	-1-0, 425 -1-0, 44 -1-0, 54 -1-0, 32 -1-0, 22 -1-0, 05	} →1°,995

On voit que l'expérience est terminée au bout de cinq minutes; du moins quant aux phases susceptibles de dégager des quantités sensibles de chaleur durant l'espace de quelques minutes. Les valeurs négatives qui suivent répondent au refroidissement normal; car elles ont été trouvées identiques, d'après vérification directe, à celles qu'a fournies un volume égal d'eau pure, placé au sein du même calorimètre, dans des conditions identiques.

cutive; laquelle dégage, en même temps que de l'oxygène, une nouvelle quantité de chaleur, corrélative de cette seconde phase, mais moindre que la précédente (voir Ann. de Chimie et de Phys., 7<sup>e</sup> série, t. XXIII, p. 52).

J'ai exécuté un certain nombre d'expériences numériques de ce genre, dont plusieurs ont servi à des constatations et vérifications qui seront exposées plus loin. Mais, avant de les rapporter, je crois utile de poursuivre la description des essais immédiats, exécutés sur chacune des liqueurs A et B, sans interruption ni changement de vases, ou manipulations accessoires quelconques.

IV (1). Aussitôt, c'est-à-dire pendant l'intervalle entre la dixième et la onzième minute dans l'expérience A, j'ai versé dans le calorimètre de platine

150<sup>cm</sup> d'acide sulfurique (SO<sup>4</sup>H<sup>2</sup> = 4<sup>1</sup>), dose exactement équivalente à la proportion initiale d'azotate d'argent (ou à la dose de soude correspondante).

Voici les élévations successives du thermomètre :

En prolongeant pendant cinq minutes de plus, le thermomètre se maintient sensiblement au même point, malgré l'influence du refroidissement; mais ses variations sont alors si lentes qu'on ne peut plus les en distinguer nettement. Il y a là l'indice d'une transformation indéfiniment prolongée.

Quoi qu'il en soit, la différence entre les réactions de l'acide sulfurique sur l'oxyde d'argent ordinaire d'une part, sur l'oxyde ayant subi le contact de l'eau oxygénée d'autre part, est frappante : l'oxyde d'argent gris ordinaire étant changé entièrement en sulfate, au bout de six minutes, tandis que l'oxyde modifié conserve d'abord sa

a été trouvé égal sensiblement au volume de l'oxygène excédant sur la composition de l'eau; exactement comme dans les trois groupes d'expériences que j'ai déjà publiées en 1880, 1897 et 1901. C'est donc bien à ce volume gazeux, cette sois, comme dans les trois groupes précédents, que répondent les valeurs calorimétriques observées, telles que + 21<sup>Cal</sup>, 6; + 21<sup>Cal</sup>, 1; + 21<sup>Cal</sup>, 0.

Or ces valeurs, tant calorimétriques que gazométriques, sont sensiblement les mêmes que celles de la chaleur et du volume gazeux dégagés par la décomposition simple de l'eau oxygénée en eau et oxygène gazeux: les légers écarts observés correspondent à de faibles sursaturations, comme je l'ai constaté (ce qui sera dit tout à l'heure).

Dans tous les cas où l'on détermine par entraînement (1) à l'aide de l'eau oxygénée, soit en élevant la température du système, soit en employant des solutions concentrées de ce corps, comme le faisait Thénard, soit autrement, une décomposition directe de l'oxyde d'argent en oxygène ordinaire et argent métallique, indépendante de celle de l'eau oxygénée, on doit observer que cette décomposition envisagée séparément absorberait de la chaleur

$$-5^{\text{Cal}} \dot{a} - 9^{\text{Cal}},$$

suivant les états allotropiques (2) de l'argent. Une semblable absorption abaisse proportionnellement la quantité de chaleur qui résulterait de la seule décomposition de l'eau oxygénée: l'écart dépend de la dose d'oxyde d'argent entraîné.

Or, dans les essais qui répondent aux valeurs ci-dessus, cet entraînement a été nul, ou à peu près, du moins pendant la période initiale.

2º En second lieu, j'ai constaté qu'il ne restait aucune

<sup>(1)</sup> Voir mes expériences sur ce point : Ann. de Ch. et de Phys., 7° série, t. XI, p. 221; 1897.

<sup>(2)</sup> Mème Recueil, 7° série, t. XXII, p. 315; 1901.

On voit que sur une détermination isolée & peut être considéré comme connu à quelques millièmes. à est déterminé dans ce cas à une division du tambour, c'est-à-dire que le diamètre angulaire de l'anneau est mesu é à 6" près environ.

Cet exemple sussit à montrer que les erreurs que l'on peut commettre dans la détermination de ces parties fractionnaires est bien moindre que dans le cas des franges d'interférences ordinaires. Cela tient naturellement à l'aspect des franges: chaque anneau se présente comme un cercle délié et l'épaisseur du trait exprimé en franges ne dépasse guère la dixième partie de l'intervalle de deux franges. Si l'on suppose que la partie fractionnaire de l'ordre d'interférence au centre soit 0,9, c'est-à-dire que le centre soit à peine éclairé, le diamètre du premier anneau est pour l'étalon de 2<sup>mm</sup>, 5 et la longueur d'onde 500, 1°32', et sa largeur 2', 5 seulement.

La répétition des mesures nous renseigne seulement sur les erreurs accidentelles; il peut d'autre part se glisser une erreur systématique dans ces mesures.

On peut déduire la partie fractionnaire de l'ordre d'interférence au centre du pointé de l'un quelconque des anneaux visibles. Il est rationnel toutefois de s'adresser aux plus petits, car une erreur angulaire donnée introduit sur l'ordre d'interférence au centre une erreur d'autant plus faible que le diamètre est moindre. Toutefois le pointé de très petits anneaux entraîne une erreur due à ce qu'il y n'a pas coïncidence entre le milieu géométrique des anneaux et le maximum de lumière qui en constitue le milieu physique. Cela tient à ce que la loi de répartition des franges n'est pas linéaire, mais est donnée par un cosinus, et peut être prise parabolique.

Soient donc N l'ordre d'un anneau, y la distance angulaire du milieu physique de cet anneau au centre, N + a ordre d'interférence au centre, on aura:

$$N = (N + \varepsilon) \cos \gamma$$
, ou  $\varepsilon = N \frac{\gamma^2}{2}$ .

Influence des changements de phase par réflexion. — Soit, pour une radiation de longueur d'onde  $\lambda$ , p l'ordre d'interférence au centre. La quantité  $e = p \frac{\lambda}{2}$  est, par définition, l'épaisseur optique de la lame d'air comprise entre les deux surfaces argentées.

On a raisonné jusqu'ici comme si cette épaisseur était indépendante de à. Il n'en est pas rigoureusement ainsi, à cause des changements de phase par réflexion sur l'argent, très légèrement variables avec la longueur d'onde. En d'autres termes, tout se passe comme si chaque espèce de radiation subissait la réflexion sur un certain plan, que l'on peut appeler surface optique du verre argenté (1); cette surface est très légèrement variable avec la longueur d'onde. Il est évident que ce phénomène, extrêmement petit comme on va le voir, modifie un peu les résultats énoncés. Pour s'en assranchir, il sussit de saire deux observations avec les mêmes argentures et des différences de marche très différentes. Il revient au même de faire une étude préalable du phénomène, pour en déduire les corrections qu'il entraîne sur les longueurs d'onde calculées par les formules ci-dessus.

Soient  $\lambda$  la radiation verte du cadmium,  $\lambda'$  une autre radiation; pour une même lame d'air, on aura des ordres d'interférence p, p' et des épaisseurs optiques  $e_{\lambda}$ ,  $e_{\lambda'}$  très légèrement différentes. On a :

 $\mathbf{p}'$ où  $\mathbf{p}' = \mathbf{p}' \mathbf{p}' \mathbf{p}' \mathbf{p}'$ 

$$\lambda' = \frac{e_{\lambda'}}{e_{\lambda}} \frac{p}{p'} \lambda;$$

au lieu de cela, on a calculé :  $\lambda'_0 = \frac{p}{p'} \lambda$ ;

à cette valeur  $\lambda'_0$ , il faut donc ajouter une correction :

(1) 
$$\gamma = \lambda' - \lambda'_0 = \frac{p\lambda}{p'} \frac{e_{\lambda'-e_{\lambda}}}{e_{\lambda}} = 2 \frac{e_{\lambda'-e_{\lambda}}}{p'}.$$

<sup>(1)</sup> La surface matérielle de l'argent, d'ailleurs assez dissicile à désinir, n'intervient en rien dans ces questions purement optiques.

138 CH. FABRY ET A. PEROT. — LONGUEURS D'ONDE, ETC. p. 369; 1900, et Comptes rendus, t. CXXX, p. 406 et 492; 1900);

Le Tableau II, les longueurs d'onde des raies du fer dans l'arc à la pression atmosphérique;

Le Tableau III, les longueurs d'onde des raies solaires.

TABLEAU I.

Sources diverses.

Métal.	Source.	Longueur d'onde.
Mercure	arc dans le vide	435,8343
Zinc	trembleur dans le vide	468,0138
Zinc	<b>»</b>	472,2164
Zinc	<b>v</b>	481,0535
Cuivre	v	510,5543
Cuivre	<b>»</b>	515,3251
Argent	<b>»</b>	520,9081
Cuivre	<b>»</b>	521,8202
Mercure	tube	546,07424
Argent	trembleur dans le vide	546,5489
Mercure	tube	576,95984
Cuivre	trembleur dans le vide	578,2090
Cuivre	>	578,2159
Mercure	tube	579,06593
Sodium	flamme	588,9965
Sodium	<b>»</b>	589, 5932
Zinc	trembleur dans le vide	636,2345
Lithium	flamme	670,7846

## Tableau II. Raies du fer.

473,6785	523,2954	558,6775	623,0733
485,9763	530,2321	561,5657	649,4992
500,1887	543,4525	576,3023	
508,3345	550,6783	606,5489	

## I. -- Chaux et soude.

Faisons agir sur 1<sup>mol</sup> d'acide phosphorique, PO<sup>4</sup>H<sup>3</sup>, 2<sup>éq</sup> de soude, 2 NaOH, et 1<sup>éq</sup> de chaux, c'est-à-dire o<sup>mol</sup>, 5, 1/2 CaO, cette dernière base étant bivalente,

PO<sup>4</sup> H<sup>3</sup> + 2 Na OH + ½ CaO, ou, pour n'avoir que de nombres entiers, 2 PO<sup>4</sup> H<sup>3</sup> + 4 Na OH + CaO (¹).

Ce sont ces dernières valeurs qui ont été employée dans le cas présent.

- 1. Le mélange des trois liqueurs étant fait aussi rapidement que possible, il se produit un précipité. On filtre aussitôt et l'on détermine le titre, à l'aide de l'acide chlorhydrique, en présence du méthylorange et en présence de la phtaléine.
- 2. Une portion de la liqueur filtrée a été abandonnée à elle-même pendant 48 heures; il s'est produit un nouveau précipité, peu abondant d'ailleurs. On a filtré et titré de nouveau.
- 3. Un mélange pareil au système initial a été abandonné à lui-même, sans filtration au début, pendant 48 heures; puis on a filtré et titré la liqueur.

Dans tous les cas, les liqueurs sont alcalines aux deux colorants. Elles ont exigé, pour être neutralisées, les fractions d'équivalent de HCl que voici :

	Nº 1.	N° 2.	N° 3.
Méthylorange	1 <sup>69</sup> ,33	$1^{eq}, 32$	1 <sup>69</sup> ,31
Phtaléine	$\mathbf{o^{eq}}, 59$	$\mathbf{o^{eq},}59$	$o^{eq}, 59$

Rappelons que le méthylorange est neutre pour la com-

$$PO^{4}H^{8} = 8^{1}$$
  
 $Na OH = 20^{1}$   
 $Ca O = 45^{1}, 6$   
 $HCl = 20^{1}$ 

<sup>(1)</sup> Composition des liqueurs avec lesquelles on a opéré:

de 3), il en résulte qu'il répondrait sensiblement aux rapports PO4 Ca<sup>3/2</sup> Na<sup>3/2</sup>, si l'on admettait que toute la chaux s'y trouvât contenue. Cette hypothèse, d'ailleurs, n'es pas rigoureusement exacte, attendu que la liqueur filtré a perdu oéq, o 1 d'alcali, contenu dans le second précipité

Par suite d'un contact prolongé entre la liqueur et le précipité initial, la perte s'élève même à 0<sup>6q</sup>, 02 d'alcali; ce qui réduit la proportion de PO<sup>4</sup>R<sup>2</sup>H à 0<sup>6q</sup>, 13, et relève la proportion de PO<sup>4</sup>H<sup>3</sup> précipité à 1<sup>mol</sup>, 28. La dose de phosphate soluble n'étant plus alors que 2,03 R, l'équiva lence des bases dans le précipité devenait 3,97 R, dont le quotient par 1,28

$$\frac{3,97}{1,28} = 3,1.$$

Le titre alcalin des composants initiaux, estimé au méthylorange, était 6-2=4; il est tombé à 1,33 : variation, 2,61.

Ce titre estimé à la phtaléine étant 6-4=2; il tombe à 0,59: variation, 1,41.

L'écart de ces deux nombres (2,67 — 1,41) répondrait à 1,26 PO<sup>4</sup> H<sup>3</sup> précipité.

L'équation de la réaction, au bout de quelque temps, serait dès lors la suivante :

= 1,28 PO<sup>4</sup> R<sup>3,05</sup> insoluble + 0,13 PO<sup>4</sup> R<sup>2</sup> H soluble + 0,59 PO<sup>4</sup> R<sup>3</sup> soluble.

En admettant que toute la chaux soit contenue dans le précipité, on aurait sensiblement, après 48 heures,

Au début, il y aurait un peu moins de chaux dans le

Estimé à la phtaléine

$$6 - 4 = 2$$
:

il est tombé aussitôt à

et après 48 heures à

 $\mathbf{Or}$ 

$$2,94 - 1,55 = 1,39 PO + H2$$
 précipité.

L'équation de la réaction serait dès lors la suivante, au début :

et après 48 heures

En admettant que toute la baryte soit contenue dans le précipité, les R<sup>3,15</sup> de ce précipité représenteraient sensiblement Ba<sup>0,72×2</sup> Na<sup>1,71</sup>.

En définitive, la proportion de PO<sup>4</sup>H<sup>3</sup> éliminé par précipitation est plus que double de celle que l'on aurait pu prévoir, d'après la dose de baryte mise en œuvre : soit 1<sup>mol</sup>, 39 au lieu de 0<sup>mol</sup>, 67.

## PHOSPHATES BIBASIQUES.

Étudions maintenant le rapport entre l'acide phosphorique et les bases, qui correspond aux phosphates bibasiques.

Chaux et soude.

$$PO^4 H^3 - \frac{1}{2}CaO - NaOH$$

ou

le rapport des bases étant notablement supérieur à la bibasicité.

Le titre des composés initiaux, estimé au méthylorange, était

$$4-2=2;$$

il est tombé aussitôt à

après quarante-huit heures, à

Estimé à la phtaléine

$$4 - 4 = 0$$

il a changé de signe, soit

$$-0.25$$
 et  $-0.29$  (variation  $0.25$  et  $0.29$ ).

D'où résulte

$$PO^4 H^3 = 1^{mol}, 32.$$

finalement.

La proportion de PO<sup>4</sup>H<sup>3</sup> précipité est double à peu près de celle qui répondrait à la chaux supposée changée en phosphate tribasique: soit 0,67 PO<sup>4</sup>H<sup>3</sup> pour CaO. Elle est supérieure de 0<sup>mol</sup>,90 à la chaux employée à former un phosphate, suivant le rapport équivalent 2,22. Il y a donc de la soude dans le précipité.

Baryte et soude.

$$PO^{4}H^{4} + \frac{1}{2}BaO + NaOH$$

ou

$$2PO^4H^3 + BaO + 2NaOH.$$

Mêmes opérations:

		Nº 2.	N° 3.
	Nº 1. Liqueur filtrée	Liqueur après	Mélange filtré après
	immédiatement.	48 heures.	48 heures.
Méthylorange alcalin.	o <sup>éq</sup> , 52 H Cl	0,52	0,51
Phtaléine acide	oeq. o5 Na OH	0.08	0.05

Avec le méthylorange : réaction alcaline répondan a oéq, 07 HCl environ.

Avec la phtaléine : réaction acide répondant à oéq. 07 NaOH environ.

Ces valeurs accuseraient 0, 14 PO<sup>4</sup>H<sup>3</sup> combiné dans la — liqueur. Mais ce titre baisse en quelques minutes, lorsqu'on ne filtre pas tout d'abord, l'acide phosphorique se fixant de plus en plus sur le précipité.

D'autre part, après 48 heures de contact de la liqueur et du précipité, sans séparation initiale, la liqueur filtrée a fourni :

Au méthylorange, réaction alcaline... oéq, o2 H Cl. A la phtaléine, réaction acide..... oéq, o3 Na OH.

Ces valeurs n'accusent plus que o<sup>mol</sup>, 05 PO<sup>4</sup> H<sup>3</sup> environ combiné dans la liqueur.

Cependant, la liqueur précédente retenait en dissolution, après filtration et d'après pesée ultérieure de la baryte, sous forme de sulfate.

Ba 
$$O = 1^{mol}$$
, o3 ou  $2^{eq}$ , o6;

donc il y avait 1<sup>éq</sup>, 94 ou 0<sup>mol</sup>, 87 de cette base dans le précipité.

Après 48 heures, la liqueur retenait 1<sup>mol</sup>,01 de baryte ou 2<sup>éq</sup>,02; donc on avait 1<sup>éq</sup>,98 ou 0<sup>mol</sup>,99 de BaO précipitée.

La moitié de la baryte sensiblement est donc précipitée, sous la forme de phosphate PO<sup>4</sup>BaH principalement; l'autre moitié demeurant dans la liqueur sous la forme de BaCl<sup>2</sup>.

Ce qui donnerait, pour équation représentative principale,

Cependant cette équation n'est pas rigoureuse, surtout dans les premiers moments. En effet, il restait alors

rectangles 1 et 2 éliminent la correction due aux électrodes d'entrée et de sortie du courant.

Soit  $\Delta r$  la variation de résistance produite par la disparition du rectangle 3 dans la lame d'argent. On a

 $\Delta r = \text{résistance de } b'_1 b' b'' b''_1 - \text{résistance de } b_1 b b'' b''_1$ 

d'où

$$\Delta r = \frac{\rho_1}{\epsilon_1} b b_1 \left( \frac{1}{b'b''} - \frac{1}{bb''} \right),$$

d'où

(13) 
$$C_1 = \frac{bb_1}{\Delta r} \left( \frac{1}{b'b''} - \frac{1}{bb''} \right).$$

Soit  $\Delta r_i$  la variation de résistance observée par la disparition du rectangle 4 du nickel-argent. On a

$$\Delta r_1 = \varphi - \varphi_1,$$

οù

$$\varphi = \text{r\'esistance} \dots \quad a'a'_1 a''_1 a$$

$$\varphi_1 = \text{résistance} \dots aa_1 a_1'' a''.$$

 $\mathbf{Or}$ 

$$\frac{1}{\varphi} = \frac{1}{\varphi_{Ag}} + \frac{1}{\varphi_{Ni}},$$

d'où

$$\varphi = \frac{1}{C_1 + C_2} \frac{aa_1}{a'a''};$$

de même

$$\varphi_1 = \frac{1}{C_1 + C_2} \frac{aa_1}{aa''},$$

donc

(14) 
$$C_1 + C_2 = \frac{aa_1}{\Delta r_1} \left( \frac{1}{a'a''} - \frac{1}{aa''} \right).$$

Les formules (13) et (14) donneront  $C_4$  et  $C_4 + C_2$  d'où  $C_2$ .

Les résistances sont évaluées avec un pont de Wheatstone et un galvanomètre d'Arsonval très sensible et à

Numéros des lames.	ε <sub>2</sub> .	y, observé.	y <sub>2</sub> calculé.
76	μ.μ. 131	<b>3</b> o	<b>32</b> -
61	109	26	26
<b>73</b>	97	22	22.
<b>5</b> 6	78	18	165
71	<b>59</b>	HI	108
<b>82</b>	54	0,00003	0,000093
77	<b>5o</b>	0,00074	81
60	39	0,00020	30

Ici encore, la courbe représentant les variations de  $y_2$  avec  $\epsilon_2$  se confond avec une droite jusqu'à  $50^{\mu\mu}$  environ et tend ensuite plus rapidement vers l'axe des  $\epsilon_2$  (courbe III).

L'équation de la droite est

(17) 
$$y_2 = 0,000003(\epsilon_2 - 23).$$

La formule (17) a permis de calculer les nombres de la quatrième colonne du Tableau III.

Pour le nickel, comme pour l'argent, le coefficient de Hall varie avec l'épaisseur. Il n'est donc pas caractéristique du métal et ne peut nettement désinir le phénomène.

Comme nous avons écrit

$$y_2=\frac{\varepsilon_2}{\alpha_2},$$

nous avons, d'après (17),

$$\alpha_2 = \frac{\epsilon_2}{0,000003(\epsilon_2 - 23)}.$$

En exprimant  $\epsilon_2$  en centimètres, il vient

$$\alpha_2 = \frac{\varepsilon_2}{30(\varepsilon_2 - 22.10^{-7})}.$$

s'écrit

(22) 
$$\frac{E}{HI} = \frac{2A_1^2}{\gamma_1} + \frac{A_2^2}{\gamma_2}.$$

Pour appliquer la formule (22) à la couche mince formée d'une couche centrale homogène et de deux couches de passage, il sussit de poser

$$A_1 = \frac{C_1}{C}, \qquad A_2 = \frac{C_2}{C};$$

alors

$$y_1 = \frac{\varepsilon_1}{\alpha_1}, \qquad y_2 = \frac{\varepsilon_2}{\alpha_2}.$$

On écrit en outre

$$y = \frac{HI}{E}$$
.

Il vient

(23) 
$$\frac{C^2}{y} = \frac{2C_1^2}{y_1} + \frac{C_2^2}{y_2}.$$

La formule (23) relie y que fournit l'observation à  $C_1, y_1, C_2, y_2$  des couches de passage et de la couche centrale homogène.

En tenant compte des équations (20) et (21) et des valeurs de  $y_1$  et  $y_2$ , on a

$$y = \frac{(\varepsilon - \varepsilon_1)^2}{\left(\frac{\alpha_1}{2} - \alpha_2\right)\varepsilon_1 + \alpha_2(\varepsilon - \varepsilon_1)};$$

 $\alpha_2$  est le coessicient de Hall de la couche centrale homogène; c'est celui des lames très épaisses, et sa valeur est déduite de (19), où  $\epsilon = \infty$ .

a, est déduit de la même formule où l'on pose

$$\varepsilon = 2 \varepsilon_1;$$

donc

$$\frac{\alpha_1}{2}=\alpha_2.$$

Fait bizarre et inattendu, on obtient exactement le même composé en faisant réagir sur le benzoylœnanthylidene le sulfate d'hydrazine en présence d'acétate de soude, a l'ébullition et en solution hydroalcoolique, mais sans production, cette fois, d'hydrazodicarbonamide. En outre, il est à remarquer que, si l'on chausse le produit au bainmarie bouillant, avec un excès de solution aqueuse d'acide sulsurique au cinquième, pendant quelques heures, la liqueur sinale n'a apcune action sur le réactif de Fæhling. La substance n'est donc pas l'hydrazone

$$C^{5} II^{11} - C = C - C^{6} H^{5}$$

$$Az$$

$$Az H^{2},$$

mais le phénylamylpyrazol encore inconnu,

Le phénylamylpyrazol est le premier pyrazol préparé par cette méthode, qui est par conséquent nouvelle, et que nous nous proposons de généraliser dans la suite.

Quant au mode d'action de la semi-carbazide sur le benzoylœnanthylidène, on peut le concevoir de la façon suivante:

1º Il y a d'abord production d'une semi-carbazone

$$C^{5}H^{11} - C \equiv C - CO - C^{6}H^{5} + AzH^{2} - AzH - COAzH^{2}$$

$$= H^{2}O - C^{5}H^{11} - C \equiv C - C - C^{6}H^{5}$$

$$AzH^{2}CO - AzH.$$

2º La chaîne se ferme ensuite-avec élimination d'acide

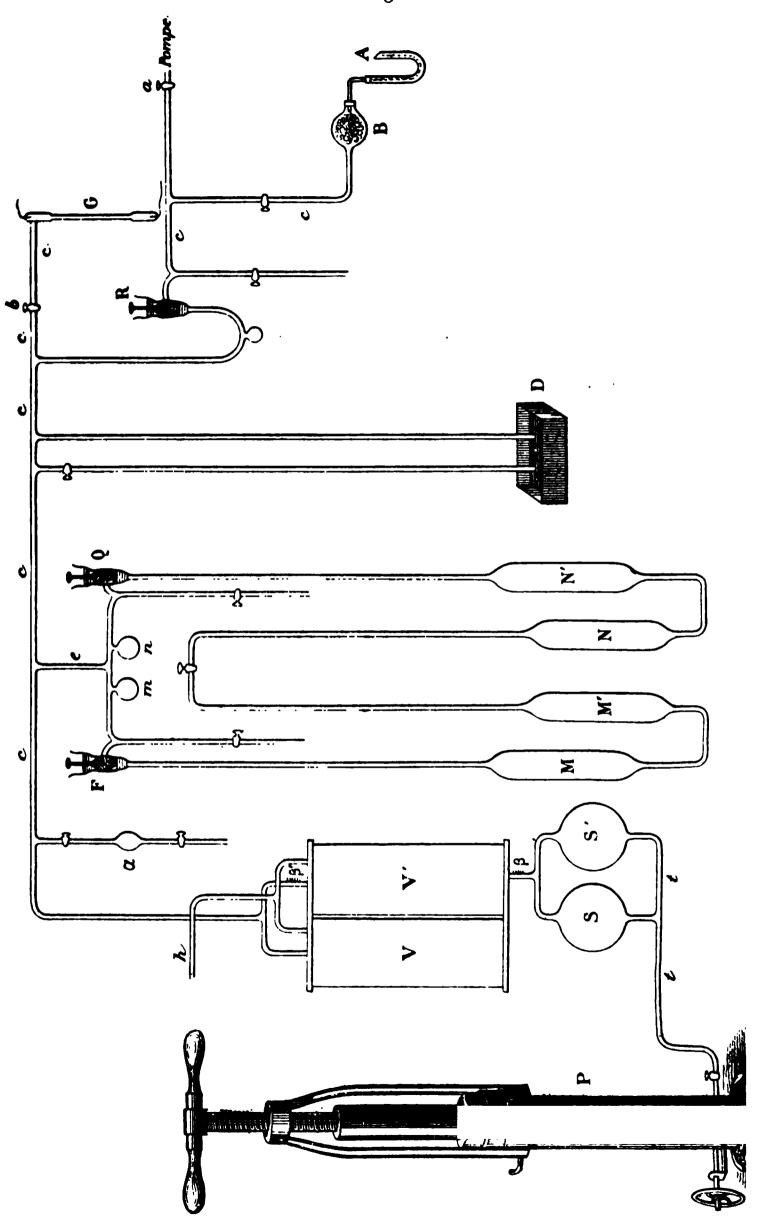
Bruxelles et Uccle.

Périodes.	Déclinaison.	Inclinaison.	Périodes.	Déclinaison,	Inclinaison
1866	18.33,6	67.16,3	1884	15.43,7	<b>»</b>
1867	— 24,6	<b>— 14</b> ,8	1885	-35,9	<b>»</b>
1868	-15,3	<b>— 11,0</b>	1886	-28,9	<b>»</b>
1869	-6,9	- 10,2	1887	<b>»</b>	<b>»</b>
1870	17.58,4	- 11,0	1888	))	<b>»</b>
1871	51, ī	<b>—</b> 7,9	1889	))	<b>»</b>
1872	<b>»</b>	<b>—</b> 8,3	1890	N	<b>»</b>
<b>187</b> 3	-37,1	-5,7	1891	<b>»</b>	<b>»</b>
1874	<b>»</b> .	66.58, 9	1892	<b>»</b>	<b>)</b> )
1875	- 19,4	-6,0	<b>189</b> 3	<b>»</b>	<b>»</b>
1876	<b>— 13,7</b>	-58,4	1894	<b>»</b>	<b>»</b>
1877	16.48,2	<b>))</b>	1895	14.40,5	66, 25'
1878	-41,7	<b>»</b>	1896	-35,5	-24,0
1879	-30,7	<b>)</b>	1897	-29,7	- 19
1880	<b>— 20,7</b>	<b>»</b>	1898	- 24,2	<del> 18</del>
1881	<b>—</b> 8,4	» ·	1899	-20,4	<del></del> 15
<b>1882</b> .	<b>-</b> 0,0	<b>»</b>	1900	<b>—</b> 16,0	— II
1883	15.52,6	))	1901	<b>— 11,0</b>	6

TABLEAUX B. — Éléments magnétiques lustraux.

9			1		
Londres.			Bruxe	lles.	
1814 (r)	2.1.21				
<b>1815–20</b> (6)	<u> </u>	(2) 70.34			
<b>1821-2</b> 3 (3)	- 10	— oí	$(2) \ 22.27$	68.54	
<b>1831</b> (1)	<b>— 00</b>	(2) 69.42	(4) 22.13	- 41	
1836-38	<b>)</b> )	(5) — 20	21.59	<b>— 2</b> 6	
1841- <b>4</b> 5	23.11	(3) — oo	<del>- 25</del>	<u> </u>	
<b>184</b> 6–50	22.43	68.55	20.47	67.57	
<b>1851</b> –55	— o7	- 44	o8	<del>- 47</del>	
1856-60	21.28	<b>—</b> 30	19.37	(4)— 33	
1861-65	20.29	<b>—</b> o8	— o3	- 24	
1866-70	<u> </u>	67.56	18.16	- 12	
1871–75	19.32	<b>—</b> 46	(3) 17.36	- o.í	
1876-80	18.37	<b>—</b> 38	16.43	(1)66.57	
1881-85	— ı5	-32	15.53	<b>»</b>	
1886-90	17.41	25	(1) — $30$	<b>»</b>	
1891-95	<del></del> 11	18	(1) 14.40	(I) — 25	
1896-00	16.40	— I3	<b>— 2</b> 5	<del>- 17</del>	
1901	<b>»</b>	<b>)</b> >	<u> </u>	<b>— 06</b>	

Fig. 3.



Avec les cylindres en verre.

	p.	V.	pv.	β.	t.
1	3,122 5,618	1384,030 762,009	4320,9420 4280,9660	0,9907	o C. 11,25
1	2,248 4,013	1384,010 761,984	3111,2536 3057,8428	0,9828	11,25
1	2,005 3,604	1384,020 761,890	2774,9607 2745,8519	0,9895	11,25
1 · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	1,505 2,711	1384,040 762,021	2082,9810 2065,8391	0,9918	11,25
1	0,922 1,664	1384,005 761,986	1276,0521 1267,9445	0,9936	11,26
1	0,730 1,316	1383,860 761,830	1010,2180	0,992‡	11,28
1	0,641 1,155	1383,875 761,851	887,0650 879,9382	0,9919	11,28
2	0,522 0,946	1383,845 761,828	722,3670 720,6800	<b>0,997</b> 7	11,05
2	0,304 0,556	1383,820 761,800	420,6813 423,5608	1,0068	11,05
1	0,136 0,245	1383,845 761,817 1383,825	188,2030 186,6452 116,2413	0,9917	11,02
1	0,084 0,151 0,050	761,811 1383,780	115,4144 69,1890	0,9951	11,02
2	0,089 0,032	761,759 1383,675	67,7965 44,2777	0,9799	11,00
2	0,057 0,019	761,650 1383,720	43,4140 26,2907	0,9805	11,00
2	$\alpha, \alpha 34$	761,702	25,8978	0,9851	. ,00

Ces Tables montrent que mon appareil m'a permis d'artiver à des pressions beaucoup plus basses que celles obtenues par les expérimentateurs précédents. Je peux sjouter que les résultats allant jusqu'à des pressions de presque 700 de millimètre de mercure peuvent encore être

	p.	v.	pv.	β.	t.
1 2	ο,75ο τ,39ο	1301.,870 685,841	976,4025 953,3190	0,9764	oC. 12,70
1	0,715 1,321	1301,855 685,823	930,8264 905,9720	0,9733	12,70
1	0,648 1,194	1301,820 685,780	843,3600 818,8214	0,9707	12,70
1	0,604 1,115	1301,795 685,760	786,2844 746,6223	0,9725	12,70
1	0,510 0,961	1301,760 685,735	663,9000 658,9913	0,9926	12,72
1	0,462 0,886	1301,715 685,698	601,3924 607,5283	1,0102	12,74
i 2	0,390 0,757	1301,710 585,686	507,6670 519,0642	1,0224	12,76
2	0,196 0,367	1301,720 685,682	255,1370 251,6453	0,9863	12,76
1 2	0,094 0,177	1301,680 685,650	122,3580 121,3600	0,9918	12,80
1 · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	0,056 0,105	1301,690 685,652	72,8946 71,9935	0,9876	12,80
1 2	0,032 0,060	1301,665 685,643	41,6533 41,1386	0,9876	12,82
1	$\begin{matrix}0,028\\0,052\end{matrix}$	1 <b>3</b> 01,630 685,598	36,4456 35,6511	0,9782	12,86

## Avec les cylindres en verre.

	p.	v.	pv.	β.	t.
1	3,134 5,750	1384, 160 762, 139	4337,9580 4382,2991	1,0102	0 C. 12,40
1	2,240 4,087	1383,920 761,995	3099,9807 3114,2743	1,0046	12,40
1	1,402 2,567	1383,980 761,960	1940,3398 1955,9518	1,0080	12,40
1	1,005 1,842	1383,865 761,835	1390,7844 1403,3003	1,0089	12,40
1	o,864	1383,860 761,825	1195,6544 1193,7800	0,9984	12,42

à 440°, comme nous l'avons vu,  $\rho_2 = 85,26$ ; à 360°,  $\rho_2 = 78,67$ , etc.

Dans ce cas particulier, l'équation (4) s'écrit

(7) 
$$\frac{P_2}{P_1'F} = \Phi(T).$$

De la comparaison de (4) et (7), on tire

$$\frac{\mathbf{P_2}}{\mathbf{P_1'}\mathbf{F}} = \frac{p_2}{p_1'^2}.$$

F est donné par les Tables des tensions de vapeur; il est égal à 2934<sup>mm</sup> à 440°;  $\frac{p_2}{p_1'^2}$  peut se calculer au moyen des nombres obtenus dans l'étude précédente; on trouve alors

$$\rho_2 = 100 \frac{P_1'}{P_2 + P_1'} = 85,61,$$

nombre voisin de celui que donne l'expérience.

A 540°, on a directement par l'expérience, lorsque la pression du gaz hydrogène est voisine de 760<sup>mm</sup>,

$$\rho_1 = 97,34;$$

un calcul analogue au précédent donne

$$\rho_1 = 98, 30,$$

nombre un peu supérieur.

La vérification n'est plus aussi nette à 360°; les nombres que donne le calcul sont notablement supérieurs à ceux que l'on trouve directement par l'expérience.

Nous avons complété l'étude de la réduction du sulfure de mercure par l'hydrogène en examinant l'action qu'exerce l'hydrogène sulfuré pur sur le mercure.

Action de l'hydrogène sulfuré pur sur le mercure. – Quand on fait agir l'hydrogène sulfuré sur le mercure en excès, on a, dans la relation (3),

$$p_1 = p_2 = \varpi_2,$$

$$p'_2 = F;$$

Il est évident, dans toutes les expériences précédentes, que p tend vers zéro quand la masse de sulfure diminue pour tendre elle-même vers zéro. A partir d'une certaine valeur de R, la diminution de p est très régulière, vu que la réaction est totale, la proportion d'hydrogène sulfuré dans le mélange gazeux devenant insuffisante pour que la réaction inverse soit possible.

A 360°, la valeur limite de ρ, pour de grandes masses de réalgar, est encore supérieure à celle qui correspond à 440°; nous avons trouvé, en effet, un nombre voisin de 96,93.

Qu'arrive-t-il quand on fait agir l'hydrogène sur le réalgar en présence d'un excès d'arsenic?

B. Action de l'hydrogène sur le réalgar en présenc e d'arsenic. En introduisant dans des tubes scellés un e même masse de sulfure d'arsenic, par exemple 0<sup>g</sup>, 3, et des poids croissants d'arsenic, nous avons obtenu à 610° les nombres indiqués dans le Tableau ci-dessous:

Poids de As.	Valeur de R.	Valeur de ρ.
g		
0,01	96,49	93, 09
0,015	94,61	93,00
0,028	91,25	90,01
0,058	83,52	86,20
0,088	77, t <b>4</b>	82 <b>,5</b> 0
0,125	69,95	78 <b>,80</b>
0,16	65,06	78,31
0,26	53,48	78,70
0,50	36,70	78,72
1,00	22,60	78,68
5,00	5,57	78,07
10,00	2,89	77,89
15,00	1,97	77,16

Le rapport  $\rho$ , qui, d'après cela, conserve une valeur peu près constante voisine de 93,07 tant que R est supé rieur à 94, diminue quand R prend des valeurs plu s'faibles, et cette diminution est régulière jusqu'à ce que R soit devenu égal à 65 environ. Pour les valeurs de R inférieures à cette limite,  $\rho$  conserve une valeur constante

avait à 0° une pression voisine de la pression atmosphérique; nous avons repris ces expériences en introduisant le gaz sous une pression moindre voisine, par exemple de 380<sup>mm</sup> de mercure et de 190<sup>mm</sup>.

Le Tableau suivant donne les valeurs de p obtenues en partant de 0<sup>g</sup>, 5 de réalgar et en chauffant à 610° en présence d'hydrogène à des pressions variables.

Pression du gaz à o°.	Valeur de ρ.
mm	_
763	93,02
374	95,23
384	95,07
197	96,01
191	96,04

Avec 08,3 de réalgar, on a eu dans les mêmes conditions de température :

Pression de l'H à o°.	Valeur de s	
mm		
748	$9^2, 7^2$	
376	93,67	
388	. 93,00	
189	94,12	

Toutes choses égales, lorsque la pression du mélange e gazeux contenu dans le système diminue, la valeu de p augmente si le système ne renferme pas un exc es d'arsenic libre.

Dans le cas où l'arsenic est en excès, la valeur de p est indépendante de la pression.

Cette dernière conséquence est d'accord avec les résultats suivants :

## A 440°:

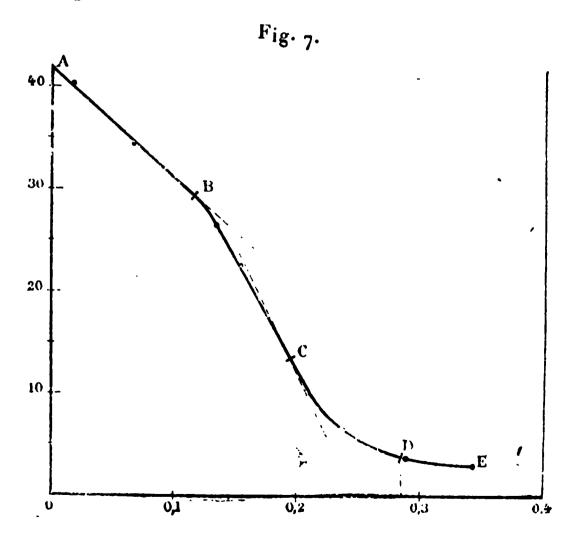
Pression.	Valeur de ρ.
mm =5.5	. 84 19
757	04,12
372	84,01
382	8. <b>í</b> , to
197	84,00
189	84,13

Des résultats intéressants sont fournis par l'étude de l'action de l'hydrogène sur une même masse de sélénium associée à des masses variables d'arsenic; ils vont nous permettre d'indiquer, en général, comment la limite permettre d'indiquer, en général, comment la limite permettre en fonction du rapport de la masse d'arsenic à celle du soufre ou du sélénium quand ce rapport varie de o à une valeur très grande.

Avec 08,3 de sélénium nous avons obtenu à 610° les nombres suivants:

Poids de As.	Valeur de		
. <b>g</b>			
0,013	40,06		
0,064	34,51		
0,114	29, 28		
ο, ι 3ο	26,72		
0,152	22,55		
0,190	13,13		
0,236	6,67		
0,28.	4,20		
0,340	3,19		

Si nous portons en abscisses les valeurs de la masse d'ar-



senic, et en ordonnées les valeurs correspondantes de  $\rho_1$  nous obtenons une courbe telle que ABCDE (fig. 7). La

cette transformation était intégrale, d'après les formules

$$C_5 H_{10} O_5 - 3H_2 O = C_5 H_4 O_2$$
,  $C_5 H_8 O_4 - 2H_2 O = C_5 H_4 O_2$ ,

on devrait avoir, pour 150<sup>6</sup> de pentose, ou pour 132<sup>6</sup> de pentosane: 96<sup>6</sup> de furfurol et 186<sup>6</sup> de furfurolhydrazone; soit pour 100 parties de pentose: 124 parties de ce composé; et pour 100 parties de pentosane, 141 parties du même composé; c'est-à-dire pour 100 parties de pentose, 88 parties de pentosane et 64 parties de furfurol;

Pour 100 parties d'hydrazone, 51,6 de furfurol, 80,6 de pentose et 71,0 de pentosane.

C'est par ces coefficients qu'il conviendrait a priori de multiplier le poids d'hydrazone obtenue, pour évaluer le poids de pentose et de pentosane.

En réalité les rendements observés par M. Tollens sont fort inférieurs. Ce savant indique en effet qu'il conviendrait en fait de prendre:

```
Arabinose = Hydrazone \times 1,229 + 0,0177

Xylose (isomère) = Hydrazone \times 1,031 - 0,001

et il adopte la moyenne: Hydrazone \times 1,13 + 0,0088
```

pour évaluer le poids du pentose; celui des pentosanes étant P \ 0.88.

Ces données empiriques impliquent, on le voit, une perte de plus de moitié. dans la transformation des pentoses en furfurol; perte explicable par les phénomènes de polymérisation avec formation de matière humique, signalés plus haut. En fait nous avons obtenu nous-même les valeurs suivantes:

trabinose cristallisée, extraite de la gomme de cerisier :

La formule de Tollens, pour l'arabinose, indiquerait des valeurs sensiblement plus fortes, d'un dixième environ. Pour le xylose l'écurt ne serait que de 3 centièmes environ; avec la formule moyenne, ; centièmes environ.

Don't untres essais exécutés avec l'arabinose du commèrce ont donné des écarts d'un septième, toujours en moins. Nous n'insisterous pas, aucune méthode ne permettant de doser rigoureusement les pentoses et les pentosanes. On sait que les hexoses et leurs anhydrides fournissent d'ailleurs des traces de furfurol.

II. La matière insoluble, traitée comme il a été dit et constituée en majeure partie par les pépins encore très petits, a fourni :

Dosage exécuté sur 7<sup>g</sup>, 66.

Poids de l'hydrazone obtenu: 0,088.

Deuxième dosage, sur 6g, 623.

Poids de l'hydrazone obtenu: 0,061.

D'où l'on déduit, pour 100 parties:

III. La composition centésimale des grains, pris en bloc:

$$C = 53,03$$
;  $H = 5,65$ ;  $O = 36,98$ ;  $Az = 2,92$ ; Cendres: 1,90.

- 2. Grains noircis restés sphériques.
- I. On a séparé les pépins de la peau. On a trouvé pour la matière séchée à l'étuve :

Il paraît inutile de donner la proportion d'eau dans la matière primitive, qui avait été séchée à l'air libre.

## II. La matière soluble contenait:

	Pour 100 parties.	
Glucose	69, 3	28,76
Principes non réducteurs trans-		
formés en glucose	2,7	. 1,19
Acide (estimé en acide tar-		
trique)	8,0	3,28
Cendres (moins CO2 et SiO2).	3,7	1,52
•	83,7	34,68
Matières non déterminées	ι6,3	6,86
	100,0	41,54

#### II. Matières solubles:

•	Pour 100 parties.	
Glucose Principes non réducteurs transfor-	68,74	28,88
mables en glucose	nuls	nuls
Acide (estimé en acide tartrique)	7,93	3,33
Cendres (moins CO <sup>2</sup> et SiO <sup>2</sup> ) Matières non déterminées	23,53	9,80
	100,00	42,03

La cendre de l'extrait (matière minérale) contenait, pour 100 parties d'extrait sec:

K <sup>2</sup> O		6,07
Ca O		0,25
SO <sup>3</sup>		0,61
P <sup>2</sup> O <sup>5</sup>	• •	0,81
		7,74

Plus CO<sup>2</sup> et SiO<sup>2</sup>.

III. Les peaux lavées, séchées, etc., ont fourni: En opérant avec 5<sup>8</sup>, 257 (sec):

Hydrazone..... 0,204

En opérant avec 5g, 218:

Hydrazone..... 0,198

D'où l'on déduit, pour 100 parties de peau:

Pentose... 4,42 ou Pentosane... 3,89

Les pépins ont fourni:

d'où:

Pentose..... 12,60 ou Pentosane..... 11,1

IV. D'une part, les pépins isolés et séchés renfermaient, sur 100 parties:

C = 52,71; H = 5,86; O = 37,45; Az = 1,65; Cendres = 2,35.

## D'autre part, la peau a fourni:

C = 51,21 H = 5,91; O = 37,09; Az = 2,89; Cendres = 2,90.

4. — Grains plus développés, bruns.

## I. Matières séparées, puis séchées à l'étuve :

Peau	18,50	) 52 a2
Peau	34,53	33,03
Extrait soluble		46,97

## II. Matière soluble.

	Pour 100 parties d'extrait sec.	Pour 46,97.
Glucose	• •	33,6
Principes non réducteurs transformable		
en glucose		o,9 6,6
Acide (estime en acide tartrique)	. 14,1	•
Cendres (moins CO <sup>2</sup> et SiO <sup>2</sup> )	. 3,6	( 1,7 { 4,2
	91,3	47,0
Matières non déterminées	. 8,7	

La cendre de l'extrait contenait pour 100 parties d'extrait sec :

K <sup>2</sup> O	$^{2,99}$
Ca O	0,21
SO <sup>3</sup>	0,16
P <sup>2</sup> O <sup>5</sup>	0,28
	3,64

#### III. Peaux lavées et séchées.

## En opérant sur 8<sup>g</sup>, 663:

Hydrazone..... 0,262

# D'où, pour 100 parties de peau:

Pentose... 3,50 ou Pentosane.. 3,10

## Les pépins ont fourni, pour 98, 216 (secs):

## d'où:

Pentose... 13,60 ou Pentosane.. 11,0

IV. Composition des pépins secs, en centièmes :

$$C = 52,04$$
;  $H = 5,78$ ;  $O = 38,03$ ;  $Az = 1,65$ ;  $Cendres = 2,50$ .

# Composition de la peau:

$$C = 51,45$$
;  $H = 6,40$ ;  $O = 37,09$ ;  $Az = 3,13$ ;  $Cendres = 1,93$ .

- 5. Grains bien développés, tachés partiellement.
- I. On a séparé: 1º Les pépins;
- 2° Le jus, exprimé puis filtré;
- 3º La pulpe exprimée, restée en suspension dans le jus; mais retenue par le filtre;
  - 4º La peau présentant un aspect normal;
  - 5º La portion de peau brunie.

Voici les poids relatifs de ces différents produits, séchés à 110°:

Pépins	20,91	)	
Peau normale	10,54		56,63
Peau normale  Peau brunie	6,48	35,72	
Pulpe	18,70		
Jus	43,37	,	43,37 (sec).

#### II. Jus.

Glucose sur 1 litre	198 <sup>g</sup> , 3
Sucre non réducteur	nul
Titre acide (en acide tartrique)	6,0

Soit pour 100 parties liquides environ, en admettant une densité voisine de 1,083:

Acide tartrique		,
Analyse	Pour	Pour
des cendres.	100 sec.	43,37 sec.
K2O	1,06	0,46
Ca O	0,07	0,03
SO <sup>3</sup>	0,09	0,04
P2 O5	0,04	0,02
	1.36	0.55

III. Peaux lavées et séchées. Peau brunie, 5 <sup>g</sup> , 457:
Hydrazone 0,2055
d'où:
Pentose 4,40 ou Pentosane 3,90
Peau normale, 5g, 596:
Hydrazone
Pentose 5,32 ou Pentosane 4,70
Pépins, sur 8g, 966:
Hydrazone 1,077
Sur $6^{g}$ , $38_{2}$ :
Hydrazone 0,848
d'où:
Pentose. 13,66 et 14,60 Moyenne. 14,23
Ou: Pentosane
IV. Pépins, composition centésimale :
C = 52.09; $H = 5.93$ ; $O = 37.29$ ; $Az = 1.74$ ; $Cendres = 2.95$ .
Peau brunie:
C = 52,68; $H = 6,12$ ; $O = 36,46$ ; $Az = 2,15$ ; Cendres = 2,59.
Peau normale:
C = 51,86; $H = 5,82$ ; $O = 37,02$ ; $Az = 2,41$ ; $Cendres = 2,89$ .
6. — Grains bien développés, normaux, sans tache.
J.
Pépins 17,55  Peau
Peau
Jus 58,33
100,00
•

## II. Jus.

. 11.	ous.					10	Pour o environ liquide.
Glu	icose pour i	litre			193,6		17,8
Suc	cres non rédu	icteurs ou	ı analog	ues.	7,0		0,65
Tit	re acide (en	acide ta	rtrique	)	5,2	4	0,48
Cen	dres :						
	Rapports:	K2O	• • • • • •	· • • • • •		0,	73
	»	CaO	• • • • • •	•••	• • • • •	0,0	
	<b>)</b> >	SO <sup>3</sup>	• • • • • •	• • • • •	• • • • • •	. 0,0	<b>97</b>
	<b>»</b>	P3 O5			• • • • •	0,0	o5
						0,0	91
III.	Peaux lavé	es et séc	chées, 2	( <sup>8</sup> , 632	ont	fourn	i :
	Hydrazone	••••••	••••	••••	• • • • •	. 0,22	23
d'où :	Pentose	5,60	ou	Pentos	sane.	. 4,9	<b>,</b> 3
Pépi	ns, pour i	0,009:					
d'où :	Hydrazone	••••••	• • • • • •	· • • • •	• • • · • ·	ι,35	бо
	Pentose	15,32	ou	Pentos	sane	. 13,	5
IV.	Pépins, co	mpositi	on cent	ésima	le:		
C = 52, a	44; $H = 5,9$	04; 0=3	37,43;	Az = 1	,69;	Cendr	es = 2,50.
Peau	ı:						
C = 51	61; H = 5,	77; O=	37,51;	Az = 2	,53;	Cendr	es = 2,58.

#### CONCLUSIONS.

Le fait fondamental qui résulte des observations et des analyses est le suivant : l'insolation excessive (coup de soleil) a produit sur les grains de raisins un arrêt de développement, arrêt dont les échantillons analysés mani-

#### Dans le nº 3:

Pépins	32,6
Peau	25,4
Extrait soluble	42,0

chissres qui dissèrent peu des précédents.

Dans le nº 4, un peu plus développé:

Pépins	34,5
Peau	18,5
Extrait soluble	47.0

# Dans le nº 5, seulement taché partiellement :

Pépins	20,9
Peau, etc	35,7
Extrait	43,4

Le poids relatif de la peau l'emporte ici beaucoup sur celui du pépin.

Cette prépondérance s'accuse encore davantage dans le n° 6, qui représente des grains normaux, développés sans offrir aucun signe d'altération, même partielle; mais, de plus, la matière soluble s'est accrue considérablement:

Pépins	17,5
Peau, etc	24,1
Extrait	58,3

Ces divers effets répondent d'ailleurs aux progrès de la fructification, suspendue plus ou moins complètement dans les premiers échantillons.

Comparons maintenant la composition des principes insolubles à celle des principes solubles, en commençant par les matières insolubles. Ici, nous nous attacherons surtout à comparer le pépin à la peau, au point de vue de la composition élémentaire.

2° Le carbone oscille entre 53 et 51 centièmes, le pépin étant dans presque tous les cas un peu plus riche en ces éléments de 0,5 à 1,6 centième. Il n'y a d'exception que

Trinius a mis moins de soin dans l'identification de son acide synthétique avec l'acide phlorétique de la phloridzine. Il s'est contenté d'en prendre le point de susion, et de constater qu'il s'accordait avec celui de l'acide dont il avait en vue de saire la synthèse.

L'insuffisance des preuves fournies par Trinius, à l'appui de ses conclusions, m'a fait présumer que je trouverais là l'explication cherchée.

3. J'ai été ainsi conduit à reprendre le travail de Trinius. Je l'ai fait en suivant ses indications; partant de l'acide atropique, j'ai préparé successivement les corps suivants: acide hydratropique, acide paranitrohydratropique, acide paramidohydratropique, et ensin l'acide paraoxyhydratropique.

Voici la marche suivie : Acide hydratropique

$$C^6 H^5 - CH < CO^2 H \over CH^3$$
.

On met dans un ballon:

	g
Acide atropique	10
Eau distillée	100
Amalgame de sodium à 4 pour 100	200

On chausse au bain-marie bouillant pendant 8 heures environ. Au bout de ce temps, le dégagement gazeux s'étant ralenti, on porte à une douce ébullition pendant 4 à 5 heures, en faisant resluer l'eau vaporisée. On sépare le mercure. Par acidulation avec l'acide chlorhydrique, l'acide hydratropique se sépare en un liquide que l'on enlève à l'éther. La solution éthérée est desséchée sur le chlorure de calcium. L'éther évaporé à l'air libre abandonne un liquide sirupeux qui est l'acide hydratropique.

Acide paranitrohydratropique

$$AzO_{(1)}^{2} - C^{6}H_{(4)}^{4} - CH < \frac{CO^{2}H}{CH^{2}}.$$

L'oxydation par le permangamente de potassium donne l'acide pipéronique.

Il cristallise en prismes appartenant au système clinorhombique (Wyrouboff) (fig. 2).

Faces:

$$p$$
 (001),  $m$  (110),  $g^{4}$  (120),  $o^{1}$  (101),  $a^{1}$  (701),  $e^{1}$  (011).  $o_{17}3_{77}^{27}$ : 1: 0,5813;  $\gamma = 89^{4}23'$ . Fig. 2.

Angles.	Calculés.	Mesurés.
		•
m m (110 110)	107.10	107
m g3 (110 120)	160.33	τ6ο
mp (110 001)	90.29	90.30
p o1 (001 101)	<b>)</b> 1	142
pat (oot Tot)	)3	*141.32
p c1 (001 011)	33	149.50

Plan des axes optiques parallèle au plan de symétric. Bissectrice aigue négative faisant un angle de 29°30' avec l'axe vertical dans γ obtus. Biréfringence forte. Dispersion notable ρ > ε (¹).

Sels. — Les divers sels de l'acide méthylène 3.4 dioxyhydratropique ont sensiblement les mêmes solubilités que les sels correspondants de l'acide paraméthoxyhydratropique.

La solution à 1/500 de l'acide, exactement saturée par la soude, précipite par l'azotate d'argent, par le sulfate de

<sup>(&#</sup>x27;) Ces déterminations cristallographiques sont dues à l'obligeance de M. Wyrouboff, ainsi que celles de l'acide paraméthoxyhydratro-pique (voir I' Partie, Chap. IV).

en saturant l'acide avec du carbonate de chaux, siltrant la solution et laissant cristalliser.

Ce sel est soluble dans l'eau dans la proportion de 3 pour 100 environ à  $t=11^{\circ}$ ; il est également un peu soluble dans l'alcool à 90°.

		. Calculé
		pour
	Trouvé.	$(C^{10} H^9 O^4)^2 Ca + 2H^2 O$
H <sup>2</sup> O pour 100	7,57	7,79
Ca »	8,63	8,66

Sel de cuivre (C¹ºHºO¹)²Cu. — Se prépare aisément par double décomposition entre le sel de soude et un sel de cuivre soluble. Ainsi précipité, il est amorphe. On l'obtient cristallisé, en fines aiguilles vertes, en refroidissant lentement sa solution saturée dans l'eau bouillante.

Il est extrêmement peu soluble dans l'eau, même bouillante.

		Calculé
	•	pour .
	Trouvé.	(C10 H9 O4)2 Cu.
Cu pour 100	14,17	14,22

Sel d'argent C<sup>10</sup> H<sup>9</sup>O<sup>4</sup> Ag. — On précipite le sel de sodium par une solution d'azotate d'argent; on obtient un précipité volumineux de petites aiguilles blanches un peu solubles dans l'eau bouillante.

		Calculé
	•	pour
	Trouvé.	C10 H9 O4 Ag.
Ag	35,70	35,79

L'acide méthylène 3.4 dioxyhydratropique, ayant un carbone asymétrique dans sa molécule, doit posséder le pouvoir rotatoire. L'acide inactif que l'on obtient en partant de l'isosafrol est en effet dédoublable en isomères optiques au moyen des sels de morphine : le sel de l'acide gauche est le moins soluble dans l'eau. On pourrait, en répétant les cristallisations un nombre de fois suffisant,

On achève la purification de l'acétone par cristallisations dans l'éther.

		Calculé
	Trouvé.	pour C <sup>9</sup> H <sup>8</sup> O <sup>3</sup> .
C		65,85
11	1,93	4,88

Cet acétone avait été préparé antérieurement par ébullition de la paracotoïne avec une solution de potasse (1), et par oxydation de la protocotoïne par le permanganate de potassium (2).

II fond à 87°-88°.

Il est très soluble dans la benzine, le chloroforme, un peu moins soluble dans l'éther et dans l'alcool froid, presque insoluble dans l'éther de pétrole; l'eau bouillante le dissout un peu.

Il ne se combine pas au bisulfite de soude.

## 4. Acide méthylène 3.4 dioxyphénylglyoxylique.

$$CH^{2}O_{(3,4)}^{2} = C^{6}H_{(4)}^{3} - CO - CO^{2}H.$$

Cet acide s'obtient en oxydant le méthylène dioxyacétophénone par le permanganate de potasse en liqueur alcaline, en observant exactement la marche que j'ai indiquée pour la préparation de l'acide paraméthoxyphénylglyoxylique (Ire Partie, Chap. V).

L'acide obtenu fond à 145°.

Le titrage à l'eau de baryte, avec la phtaléine comme indicateur, m'a donné comme équivalent 194,2 (théorie: 194).

Cet acide a été obtenu par Ciamician et Silber dans l'action du permanganate de potassium alcalin sur l'isosafrol (3).

Il cristallise en aiguilles jaunes, assez altérables à l'air et à la lumière, comme l'acide paraméthoxyphénylglyoxy-lique.

<sup>(1)</sup> Jobst, Hesse, Liebig's Annalen, t. CXCIX, p. 35.

<sup>(2)</sup> CIAMICIAN et SILBER, Berichte d. d. chem. Gesellsch., t. XXIV, p. 2989.

<sup>(3)</sup> Berichte d. d. chem. Gesellsch., t. XXIII, p. 1161.

l'acétate neutre de plomb, par le sulfate de cuivre.

La solution à 4 précipite lentement et surtout après agitation par le sulfate de zinc; le précipité est cristallisé.

Sel de sodium C''H'3O'Na. — On dissout l'acide dans une solution de carbonate de soude, on évapore à siccité. On reprend par l'alcool absolu qui sépare l'excès de carbonate de soude, puis on précipite la solution alcoolique par l'éther.

Le sel se dépose en fines aiguilles anhydres, incolores. Lorsqu'on le fait recristalliser dans l'eau, il recristallise également anhydre.

		Calcule
		pour
	Trouvé.	C11 H13 O4 Na.
Na pour 100	9,91	9,91

Sel de calcium (C<sup>11</sup>H<sup>13</sup>O<sup>1</sup>)<sup>2</sup>Ca + 2 H<sup>2</sup>O. — On sature l'acide par le carbonate de chaux, on filtre, on concentre et on laisse cristalliser.

Assez soluble dans l'eau, un peu soluble dans l'alcool à 90°.

				Calculé
				pour
			Trouvé.	$(C^{11} H^{13} O^4)^2 Ca + 2 H^2 O.$
H <sub>2</sub> O	pour	100	7,44	7,29
Ca	n	• • • • •	8,02	8,09

## 3. Acide dioxy 3.4 hydratropique.

$$(OH)_{(3,4)}^2 = C^6H^3 - CH < \frac{CO^2H}{CH^2}.$$

On l'obtient en déméthylant l'acide précédent qui est son éther diméthylique; il est isomère de l'acide hydrocasséique.

Dans un ballon de 50<sup>cm²</sup>, on mélange :

Acide diméthoxyhydratropique	28
Acide iodhydrique, $D = 1, 5, \dots$	
lode	[Og
Phosphore rouge	26

Comme pour les autres acides de formule générale

$$R - CO - CO^2 H$$

étudiés antérieurement, j'ai constaté que sa solution aqueuse, même non saturée par un alcali, précipite l'azotate d'argent et l'azotate mercureux.

## CONCLUSIONS.

I. 1° La réaction principale qui fait la base de ce Travail consiste dans l'action de l'iode et l'oxyde jaune de mercure sur les composés cycliques à chaîne latérale propénylique. J'ai montré que cette réaction constitue un procédé général de préparation d'aldéhydes contenant 1° d'oxygène de plus que le composé propénylique.

Le processus de la réaction est expliqué par les équations suivantes :

$$2(R - CH = CH - CH^{3}) + HgO + 4I + H^{2}O$$

$$= 2(R - CHOH - CHI - CH^{3}) + HgI^{2};$$

$$2(R - CHOH - CHI - CH^{3}) + HgO$$

$$= 2(R - CH - CH - CH^{3}) + HgI^{2} + H^{2}O;$$

$$R - CH - CH - CH^{3} = R - CH CH^{3}.$$

La réaction est générale et paraît ne comporter d'exception que pour certains corps contenant dans le noyau benzénique une ou plusieurs fonctions phénol ou amine libres.

Je l'ai vérifiée avec l'anéthol, l'isosafrol, l'isométhyleugénol, l'isoapiol.

2º La même réaction appliquée aux composés allyliques R — CH² — CH = CH², isomères des précédents, donne également dans une première phase un composé d'addition avec l'acide hypoiodeux; mais un excès d'oxyde de mercure ne détruit pas ce composé; il n'y a pas formation d'aldéhyde.

Je signale aussi quelques acides intéressants dérivés des précédents :

L'acide paraoxyhydratropique

$$OH_{(1)} - C_6 H_{(4)}^4 - CH < CO_2 H_{(1)}^2$$
;

L'acide paraéthoxyhydrauropique

$$C_{2}H_{5}O_{(1)}-C_{6}H_{(5)}^{1}-C_{4}C_{CH_{3}}^{CO_{2}H};$$

L'acide dioxy 3.4 hydratropique

$$(OH)^{2}_{(3,4)} - C^{6}H^{3} - CH < \frac{CO^{2}H}{CH^{3}};$$

L'acide paraméthoxyatrolactique

un certain nombre de sels et quelques dérivés bromés et iodés de ces acides, ainsi que quelques oximes et combinaisons bisulfitiques des aldéhydes signalés plus haut.

J'ai eu aussi l'occasion de préparer, par des méthodes nouvelles et souvent avantageuses, des corps déjà connus: les cétones de formule générale R — CO — CH³, et les acides-acétones R — CO — CO² H. Ces corps dérivent des composés propényliques, dont il est question dans ce Travail, par transformation de la chaîne propénylique en — CO — CH³, et — CO — CO³ H.

Les corps de ces deux séries avaient déjà été préparés, sauf l'acétone (CH³O)² (CH²O²) \equiv C6H — CO — CH³, dérivé de l'isoapiol. Je ne les ai donc que peu étudiés; cependant j'ai ajouté plusieurs faits intéressants à l'histoire de quelques-uns des acides R — CO — CO²H.

\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*

de como a como de como	Pages
Équilibres chimiques. — Réactions de deux bases mises simul- tanément en présence de l'acide phosphorique; par M. Ber-	
THELOT	153
Équilibres chimiques. — Formation des phosphates insolubles par double décomposition : phosphate de soude bibasique et azotate d'argent; par M. Berthelot	164
Équilibres chimiques. — Acide phosphorique et chlorures alcalino-terreux; par M. Berthelot	176
Équilibres chimiques. — Phosphates d'ammoniaque et chlo-	-/-
rure de baryum; par M. BERTHELOT	197
Équilibres chimiques. — Phosphates d'ammoniaque et chlo- rure de magnésium; par M. Велтнесот	200
De l'effet Hall et des couches de passage dans les lames mé- talliques minces; par M. Georges Moreau	201
Recherches sur les carbures acétyléniques. — I. Synthèse	204
d'acétones à fonction acétylénique. Nouvelle méthode de	
synthèse de dicétones β. Dédoublement des acétones acéty- léniques par les alcalis; par MM. Ch. Moureu et R. Delange.	239
Sur les salicylate et gallate de bismuth cristallisés; par M. PAUL THIBAULT	268
Note préliminaire sur la préparation du baryum; par M. Edgar Stansfield	284
Variation séculaire du magnétisme terrestre; par M. V. RAULIN	289
Recherches sur la loi de Boyle appliquée à de très basses pressions; par M. A. BATTELLI	308
Action de l'hydrogène sur les sulfures et séléniures; par M. II. Pélabon	365
Recherches sur quelques effets de l'insolation sur les plantes et sur le raisin en particulier; par M. BERTHELOT.	
	433
Essais sur quelques réactions chimiques déterminées par le radium; par M. Berthelot	452
Études sur le radium; par M. Berthelot	458
Analyse de quelques objets métalliques antiques; par M. Berthelot	<b>464</b>
Sur un vase antique trouvé à Abou-Roach; par M. Ber-	467
Sur les arséniures alcalino-terreux; par M. Paul Lebeau.	470
Oxydation de l'anéthol et des composés analogues à chaîne latérale propénylique; par M. Bougault	470 483
Table des matières du Tome XXV (7e série)	575
FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES DU TOME VINGT-CINQ (7° SÉRIE).	







	•	

		,	
		•	
	•		
,			